



[File 351] Derwent WPI 1963-2006/UD,UM &UP=200642

(c) 2006 The Thomson Corp. All rights reserved.

*\*File 351: Preview the enhanced DWPI through ONTAP DWPI (File 280). For more information, visit <http://www.dialog.com/dwpi/>.*

1/5/1

Derwent WPI

(c) 2006 The Thomson Corp. All rights reserved.

008779004

WPI Acc No: 1991-283021/199139

XRAM Acc No: C91-122580

XRPX Acc No: N91-216452

**Bismuth oxide superconductor prepn. - comprises matrix with A-B plane with a dispersed superconducting phase, prepd. by blending, deformation and heat treatment**

Patent Assignee: SUMITOMO ELECTRIC IND CO (SUME ); SUMITOMO ELEC IND KK

(SUME )

Inventor: HIKATA T; SATO K

Number of Countries: 010 Number of Patents: 008

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
EP 447994	A	19910925	EP 91104065	A	19910315	199139 B
FI 9101313	A	19910917				199201
JP 3265523	A	19911126	JP 9067934	A	19900316	199202
JP 3280308	A	19911211	JP 9080421	A	19900327	199205
EP 447994	A3	19920129	EP 91104065	A	19910315	199322
US 5670459	A	19970923	US 91670124	A	19910315	199744
US 94283498	A	19940801				
US 5910222	A	19990608	US 91670124	A	19910315	199930
US 94283498	A	19940801				
US 97858842	A	19970519				
JP 3089641	B2	20000918	JP 9067934	A	19900316	200048

Priority Applications (No Type Date): JP 9080421 A 19900327; JP 9067934 A 19900316

Cited Patents: NoSR.Pub; 5.Jnl.Ref; EP 357779

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

EP 447994 A

Designated States (Regional): CH DE FR GB IT LI SE

US 5670459 A 4 H01L-039/12 Cont of application US 91670124

US 5910222 A H01L-039/24 Cont of application US 91670124

Div ex application US 94283498

Div ex patent US 5670459

JP 3089641 B2 3 C01G-029/00 Previous Publ. patent JP 3265523

Abstract (Basic): EP 447994 A

A longitudinal bismuth oxide superconductor comprising: (i) a matrix of 2223 phase compsn. of Bi-Sr-Ca-Cu or (Bi,Pb)-Sr-Ca-Cu with a-b plane longitudinally oriented. (ii) A dispersed superconducting 2212 phase compsn. of Bi-Sr-Ca-Cu or (Bi,Pb)-Sr-Ca-Cu and/or non superconducting phases dispersed in parts of 2223 phase.

Pref.: dispersed 2212 phase is two-dimensionally oriented along a-b plane of 2223 matrix. Non superconducting phase is formed simultaneously with formation of 2223 phase.

A method of prepg. a bismuth oxide superconductor comprising: (i) prepg. powder based on 2223 compsn. consisting of a superconducting phase of 2212 phase and/or non superconducting phases. (ii) covering powder with a metal sheath and performing deformation processing and heat treatment on the composite at a temp. higher than that required to

dominantly form a phase of 2223 compsn. and which causes partial fusion

of the raw material. Pref.: deformation processing and heat treatment repeated several times.

USE/ADVANTAGE - Expected use in cable and magnet applications.

Invention exhibits high critical current density under a magnetic field.

Dwg.0/0

Title Terms: BISMUTH; OXIDE; SUPERCONDUCTING; PREPARATION; COMPRISE; MATRIX

; PLANE; DISPERSE; SUPERCONDUCTING; PHASE; PREPARATION; BLEND; DEFORM; HEAT; TREAT

Derwent Class: L03; U14; X12

International Patent Class (Main): C01G-029/00; H01L-039/12; H01L-039/24

International Patent Class (Additional): C01G-001/00; C04B-035/00; H01B-012/00; H01B-012/04; H01B-013/00

File Segment: CPI; EPI

**BEST AVAILABLE COPY**

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-280308

(43)Date of publication of application : 11.12.1991

(51)Int.Cl.

H01B 13/00  
H01B 12/04

(21)Application number : 02-080421

(71)Applicant : SUMITOMO ELECTRIC IND LTD

(22)Date of filing : 27.03.1990

(72)Inventor : HIKATA TAKESHI  
SATO KENICHI

## (54) MANUFACTURE OF BISMUTH GROUP OXIDE SUPERCONDUCTOR

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To improve the magnetic field characteristic of critical current density in a bismuth group oxide superconductor by using as a raw material a 2223 composition expressed as Bi-Sr-Ca-Cu or (Bi,Pb)-Sr-Ca-Cu to be specifically treated.

**CONSTITUTION:** A bismuth group oxide superconductor is obtained wherein a 2223 phase equal to a 110K phase has the a-b plane thereof oriented in the longitudinal direction while a superconductive phase and/or a non- superconductive phase consisting mainly of a 2212 phase equal to an 80K phase is dispersed along the a-b plane of the 2223 phase. As for the kind of this non- superconductive phase, some have such composition as being expressed by Sr-Ca-Cu-O, Ca-(Pb,Sr)-O and Ca-Cu-O, and then each of them is formed simultaneously in such a condition as being dispersed in the 2223 phase when the 2223 phase is formed. This may result in obtaining the bismuth group oxide superconductor wherein the magnetic field characteristic of critical current density has been remarkably improved by the superconductive phase and/or the non- superconductive phase consisting mainly of the 2212 phase dispersed along the a-b plane of the 2223 phase.

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

特許第3044732号

(P 3 0 4 4 7 3 2)

(45) 発行日 平成12年 5 月22日 (2000. 5. 22)

(24) 登録日 平成12年 3 月17日 (2000. 3. 17)

(51) Int. Cl.

H01B 13/00

12/04

識別記号

565

ZAA

F I

H01B 13/00

12/04

565

D

ZAA

請求項の数 2 (全 3 頁)

(21) 出願番号 特願平2-80421  
(22) 出願日 平成 2 年 3 月27日 (1990. 3. 27)  
(65) 公開番号 特開平3-280308  
(43) 公開日 平成 3 年12月11日 (1991. 12. 11)  
審査請求日 平成 9 年 3 月 7 日 (1997. 3. 7)

(73) 特許権者 999999999  
住友電気工業株式会社  
大阪府大阪市中央区北浜 4 丁目 5 番33号  
(72) 発明者 日方 威  
大阪府大阪市此花区島屋 1 丁目 1 番 3 号  
住友電気工業株式会社大阪製作所内  
(72) 発明者 佐藤 謙一  
大阪府大阪市此花区島屋 1 丁目 1 番 3 号  
住友電気工業株式会社大阪製作所内  
(74) 代理人 999999999  
弁理士 深見 久郎 (外 2 名)

審査官 高木 正博

(56) 参考文献 特開 平 2 - 243519 (J P, A)  
特開 平 3 - 265523 (J P, A)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ビスマス系酸化物超電導体の製造方法

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 配合組成に関しては、Bi-Sr-Ca-Cuまたは (Bi, Pb) -Sr-Ca-Cuにおける組成比として2:2:2:3という比率で近似され、結晶構造に関しては、2212相を主体とする超電導相および非超電導相を分散させた状態の原料を準備し、  
前記原料を金属シースにて被覆し、  
前記原料を被覆した前記金属シースに対して塑性加工および熱処理を施す、各ステップを備え、  
前記熱処理を施すステップは、前記原料の部分熔融反応の終了点温度で実施される、  
ビスマス系酸化物超電導体の製造方法。

【請求項 2】 前記塑性加工および熱処理を施すステップは、複数回繰返される、請求項 1 に記載のビスマス系酸化物超電導体の製造方法。

2

【発明の詳細な説明】

〔産業上の利用分野〕

この発明は、ビスマス系酸化物超電導体の製造方法に関するもので、特に、臨界電流密度の磁場特性の優れたビスマス系酸化物超電導体を製造する方法に関するものである。

〔従来の技術〕

近年、より高い臨界温度を示す超電導材料として、セラミック系のもの、すなわち酸化物超電導材料が注目されている。

たとえば、ビスマス系酸化物超電導体は、110K程度の高い臨界温度を有し、その実用化が期待されている。

ビスマス系酸化物超電導体には、臨界温度が110Kの相と、臨界温度が80Kおよび10Kの相とがあることが知られている。また、特に110K相の超電導体を製造しようとする

るとき、非超電導相が一部において現われることも知られている。

また、ビスマス系酸化物超電導体において、110K相は、Bi-Sr-Ca-Cuまたは (Bi, Pb) -Sr-Ca-Cuの組成における2223組成を有し、他方、80K相は、同組成における2212組成を有していることが知られている。

〔発明が解決しようとする課題〕

超電導体をケーブルやマグネットに応用しようとするには、高い臨界温度に加えて、高い臨界電流密度を有していることが必要である。特に、使用する磁場において、必要な臨界電流密度を確保しなければならない。

しかしながら、従来のビスマス系酸化物超電導体では、臨界電流密度の磁場特性がそれほど良好ではなく、特にc軸に対して平行に磁場が印加された場合、臨界電流密度が大きく低下するという欠点があった。

それゆえに、この発明の目的は、磁場下での臨界電流密度が向上され得るビスマス系酸化物超電導体の製造方法を提供しようとするものである。

〔課題を解決するための手段〕

金属シースにて被覆された状態にあるビスマス系酸化物超電導体において、110K相である2223相が、そのa-b面を長手方向に配向させているとともに、80K相である2212相を主体とする超電導相および/または非超電導相が、2223相内のa-b面に沿って分散しているものが、臨界電流密度の磁場特性が著しく優れていることが見出された。

そこで、この発明は、このような構成を有するビスマス系酸化物超電導体を製造しようとするものである。

すなわち、この発明によるビスマス系酸化物超電導体の製造方法は、

配合組成に関しては、Bi-Sr-Ca-Cuまたは (Bi, Pb) -Sr-Ca-Cuにおける2223組成を基本としながら、すなわち、組成比として2:2:2:3という比率で近似され、結晶構造に関しては、2212相を主体とする超電導相および非超電導相を分散させた状態の原料を準備し、

前記原料を金属シースにて被覆し、

前記原料を被覆した前記金属シースに対して塑性加工および熱処理を施す、各ステップを備え、

前記熱処理を施すステップは、前記原料の部分熔融反応の終了点温度で実施される。

好ましくは、前記塑性加工および熱処理を施すステップは、複数回繰返される。

一般に、金属被覆されたビスマス系酸化物超電導材料を昇温させて溶融させるとき、吸熱のピークから判断して、3種類の溶融反応が順に観察される。この発明では、これら3種類の溶融反応のうち、最初に現われる溶融反応、すなわち部分溶融反応が用いられる。また、この部分溶融反応において、一例について説明すると、その開始点が840℃であり、その終了点が850℃であると

き、この発明では、終了点温度である850℃が熱処理を施すステップにおいて適用される。

なお、従来は、通常、熱処理を施すステップにおいて、部分溶融反応の開始点と終了点との中間の温度を用いていた。この場合には、この発明が目指すようなビスマス系酸化物超電導体が得られず、ほとんどが110K相すなわち2223相の超電導体しか得られず、このような超電導体においては、その臨界電流密度の磁場特性を著しく向上させる効果のある2212相を主体とする超電導相や非超電導相が2223相のa-b面に沿って分散していない。

〔作用〕

この発明によれば、前述したように、110K相である2223相が、a-b面を長手方向に配向させているとともに、80K相である2212相を主体とする超電導相および/または非超電導相が、2223相のa-b面に沿って分散された、ビスマス系酸化物超電導体を得られる。

上述した非超電導相としては、Sr-Ca-Cu-O、Ca-(Pb, Sr) -O、Ca-Cu-Oのような組成を有するものがあり、これらのものは、いずれも、2223相が生成されるとき、ここに分散された状態で同時に (すなわち、in-Situ) 生成される。

〔発明の効果〕

したがって、この発明によれば、2223相のa-b面に沿って分散された2212相を主体とする超電導相および/または非超電導相によって臨界電流密度の磁場特性が著しく向上されたビスマス系酸化物超電導体を得られる。それゆえに、このような超電導体を、ケーブルやマグネットに問題なく応用することが可能になる。

〔実施例〕

この発明に係る製造方法は、たとえば、次のように実施される。

2212相を主体とする超電導相および非超電導相を分散させた状態の、2223組成を基本とする、すなわち、組成比として2:2:2:3という比率で近似されたBi-Sr-Ca-Cuまたは (Bi, Pb) -Sr-Ca-Cuの成分を有する原料がまず準備される。

この原料を、たとえば銀パイプに充填し、伸線加工と圧延加工とを施し、次いで、熱処理を加え、再度、圧延加工と熱処理とを施すことにより、目的とするビスマス系酸化物超電導体を得られる。最終の熱処理の前に実施される圧延加工に代えて、伸線加工を行なってもよい。

上述した熱処理の温度は、ビスマス系酸化物超電導体の原料の部分溶融反応の終了点温度に選ばれる。これによって、原料中の2212相および/または非超電導相が残存した構造のビスマス系酸化物超電導体を得られる。この温度条件は、2223相を支配的に作製する温度よりも、若干高めである。なお、銀パイプに充填される原料は、サブミクロンの粉末としておくことが、分散される超電導相および/または非超電導相が微細になる点で好ましい。

熱処理温度は、熱処理雰囲気により最適な温度が選択されるので、一義的に定めることはできない。たとえば、熱処理雰囲気の酸素分圧を低くする場合、部分熔融反応温度は、広い温度範囲となり、温度コントロールがたやすくなるとともに、終了点温度は低めとなる。

金属シースは、超電導材料と反応せず、かつ加工性が良好である、という条件を満足する材料であれば、どのような材料から構成されてもよい。たとえば、上述した銀のほか、銀合金、金、または金合金からなる金属シースが用いられる。また、超電導材料と接触する面のみがこれらの金属のいずれかからなる層で被覆された金属シースを用いてもよい。また、金属シースは、超電導体の使用条件で安定化材として機能するものが望ましい。

塑性加工には、たとえば、伸線加工、圧延加工などがある。臨界電流密度を向上させるためには、伸線加工においては、その加工度が80%以上であることが望ましく、圧延加工においても、その加工度が80%以上であることが望ましい。このような塑性加工ステップおよび熱処理ステップは、複数回繰返されることが、臨界電流密度の向上に効果的である。たとえば圧延加工が複数回実施される場合、1パスの加工度が40%以上であることが望ましい。熱処理が実施された後、再度、圧延加工または伸線加工が行なわれる場合、このような加工における加工度は、10%ないし30%程度で十分である。圧延加工は、たとえば、ロールまたはプレスを用いて実施される。

以下に、この発明に基づき行なった実験例について説明する。

$\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{PbO}$ 、 $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$  および  $\text{CuO}$  を用いて、 $\text{Bi}:\text{Pb}:\text{Sr}:\text{Ca}:\text{Cu}=1.80:0.38:1.96:2.21:3.02$  の組成比になるように、これらを配合した。この配合したものを、大気中において、700℃で12時間、次いで800℃で8時間、さらに、減圧雰囲気1Torrにおいて、760℃で8時間、順に熱処理した。なお、各熱処理後において、それぞれ、粉碎を行なった。このような熱処理を経て得られた粉末を、さらに、ボールミルにより粉碎し、サブミクロンの粉末を得た。この粉末に対して、減圧雰囲気において、800℃で10分間、脱ガス処理を行なった。

得られた粉末を、直径（外径）12mmの銀パイプに充填し、直径1mmにまで伸線加工し、さらに、厚さ0.17mmになるように圧延加工を施した。

次いで、上述の圧延加工により得られたテープ状線材を、原料粉末の部分熔融反応の終了点温度である850℃で50時間、熱処理した。この熱処理により、低い臨界温度を有する相の一部および非超電導相を残存させながら、低い臨界温度を有する相の残部が高い臨界温度を有する相に変態する。

次いで、厚さ0.13mmになるまで、再度、圧延加工を施した後、845℃で50時間の熱処理を施した。この段階での熱処理で、高い臨界温度を有する相の結晶粒の成長が生じ、結晶粒がその粒界を介して融合される。

このようにして得られたテープ状線材の臨界電流密度は、外部磁場を印加しない状態では、 $38000\text{A}/\text{cm}^2$  であり、テープ面に垂直に0.4テスラの磁場を印加した場合、 $13000\text{A}/\text{cm}^2$  であった。

フロントページの続き

(58) 調査した分野(Int. Cl.<sup>7</sup>, D B 名)

H01B 13/00

H01B 12/00 - 12/16

BEST AVAILABLE COPY